



TITLE:

化合物半導体CdSe蒸着膜の光電物  
性と導電機構ならびに工学的応用  
研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

淀川, 寛

---

CITATION:

淀川, 寛. 化合物半導体CdSe蒸着膜の光電物性と導電機構ならびに工学的応用研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213694>

RIGHT:

氏 名	淀 川 寛 よど がわ ゆたか
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 445 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	化合物半導体 CdSe 蒸着膜の光電物性と導電機構ならびに 工学的応用研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 大谷泰之 教授 田中哲郎 教授 川端 昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は I, III 族元素の不純物を添加した CdSe 蒸着膜の光電物性とその導電機構を明らかにするため、真空蒸着法によってセラミックを基板とした CdSe 膜を製作し、その光電物性に関する基礎的研究ならびに工学的応用研究を行なった結果をまとめたもので、10章からなっている。

第1章は序論で、II—VI 族化合物半導体とその薄膜技術および CdSe の光電物性に関する従来の研究概況を述べ、本研究で対象として取り上げた問題点を明らかにしてその目的を述べている。

第2章は光導電理論の研究を述べたもので、三つの不純物準位モデルを考えてキャリア濃度方程式をたて、導電率、光導電特性及び光電流過渡応答特性に関する式を誘導し、これらの熱処理効果と温度特性の解析に適用している。

第3章では真空蒸着法による CdSe 膜の作成に関して述べ、その膜の生成条件を探究している。

下地温度を 100°C 以下にして蒸着した直後の膜の抵抗値は低いが、空気中にて温度を 200~600°C まで 100°C おきに上昇させて熱処理を行なうと、抵抗値は一桁位ずつ高くなって行き、約 580°C で最高の  $3 \times 10^3 \text{ M}\Omega$  ( $\rho \doteq 10^6 \Omega \text{ cm}$ ) になること、および光導電特性に対する雰囲気の影響と活性剤の添加の効果について述べている。CdCl<sub>2</sub> 3 モル%を融剤として加えたものでは、空気中 550~580°C 15分間で最良の光導電特性を示すものがえられることを述べている。

第4章は光導電特性の熱処理効果の研究を述べたもので、13種類の膜について導電率と光導電特性の温度依存性を測定して、導電率の温度特性から、導電性の良い試料は、二つの浅いドナー準位 0.07, 0.19eV が支配的で、これらは 300°C 以上の熱処理によって消え、0.37, 0.40, 0.53 eV の深い準位が支配的になることを見出している。このとき室温で光導電感度指数  $r \geq 2$  のものがえられる。したがって光導電特性を決定する要因は、0.19, 0.4, 0.53eV の三つの準位の存在に依存していることを実証している。活性剤として Cu, Ag を 1 モル%添加したものの最適熱処理温度は 400~450°C, 15分間であって、Cu を添加したものは窒素中より空気中が良く、暗抵抗率は  $\rho \doteq 10^8 \Omega \text{ cm}$  以上を示し、Ag の場合はどちらの雰囲気

でもよいが温度の制御がむづかしく抵抗値は一桁低い値を示し、何れの場合もほぼ同量の融剤の添加が必要であることを示している。

第5章では光応答特性を測定した結果を述べている。可視分光感度特性からエネルギーギャップ  $1.73\text{eV}$  を推定し、赤外線吸収特性から  $0.37\sim 0.40\text{eV}$  にいくつかの不純物中心の存在を推定している。また光電流の赤外消尽効果から価電子帯から計って  $0.8, 1.1\text{eV}$  に二つの正孔トラップ準位があることを見出し、この準位については  $\text{Cu}, \text{Ag}$  の不純物を添加しても本質的には変化のないことを明らかにしている。

第6章では熱刺激電流とトラップ準位についての研究を述べている。まずその結果少なくとも六つ以上の準位の存在を明らかにし、熱処理温度と雰囲気を変えると、浅い準位が消えて、 $0.4, 0.6\text{eV}$  の深い準位が支配的になることを見出している。また  $\text{Al}, \text{Ag}$  の不純物を含むものは  $0.16\text{eV}$  の浅い準位のドナーが生じること、および深い準位は  $\text{CdSe}$  の固有のものであることを究明している。

第7章は光電流の過渡応答特性の研究を述べたもので、まず光導電感度の良いものにはオーバーシュートがあり、これは  $0.18, 0.25\text{eV}$  の浅いトラップ準位が作用し、つぎに速い応答は  $0.4\text{eV}$  の再結合中心の状態で決定されることを見出し、三準位モデルによって応答の時定数を計算し、実測値と比較検討して導電機構を明らかにしている。

第8章は空間電荷制限電流からトラップ準位の性質を求めた研究について述べたもので、焼結と膜の素子の強電界の特性と電流の温度特性から、トラップ準位が  $0.3\text{eV}$  でその濃度が  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  であることを明らかにし、また負性抵抗効果について検討している。

第9章は8章までの諸実験の結果をまとめて  $\text{CdSe}$  膜の光導電機構について考察したもので、見出された多くの不純物準位のうち  $0.19, 0.27, 0.4, 0.6\text{eV}$  が主なもので、 $0.4\text{eV}$  が再結合中心であり  $0.6\text{eV}$  は正負イオンの複合欠陥よりなる準位と考えられることを述べ、また光照射時のフェルミー準位の決定に光温度のパラメータを導入し、光導電感度指数のスーパーリニアリティを解析して、各準位の濃度を計算している。

第10章は素子の工学的応用の一例についての研究を述べたもので、この素子を微小変位の電気計測の原理に応用し、精密化学天秤の電氣的測定を行ない、検出誤差が  $1\text{mg}$  に対し  $0.4\mu\text{g}$  であって、この検出感度は素子の寸法のみ依存し、これを微小にすると良いことが理論的に証明され、十分実用されうるものであることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

II—VI 族化合物半導体は、光電相互変換用材料として注目されている。しかし一般に大きい単結晶をうるのが困難で、結晶不完全性による多くの不純物準位が出来るため、その導電機構は複雑でこれに関する研究は少ない。この論文はこのような見地から  $\text{CdSe}$  の蒸着膜に関して、蒸着直後の膜の熱処理と不純物添加の効果について、基礎的な諸パラメータの知見を得ようとして研究したものである。特に重要な内容を列挙すれば、つぎのとおりである。

1) 電子トラップ中心、再結合中心、正孔トラップ中心の三つの準位があるエネルギー帯域モデルについて光導電理論を展開し、導電率の温度特性、光電流過渡応答特性及び光導電感度特性の理論式を確立し

た。

2) 真空蒸着法によって作成した CdSe 膜を空气中で熱処理を行なうと、抵抗値が高くなって  $\rho \approx 10^6 \Omega \text{cm}$  に達する。このことは、膜が空气中の酸素と化学反応する過程と、蒸着分子が結晶成長する結晶化過程の両方の作用によるものであると推論し、良好な光導電素子をうる条件（酸素40～60%，熱処理温度400～450°C 約15分間）を見出した。Cu, Ag を不純物として添加した場合の適正条件について研究した。

3) 光応答特性の測定を行ない、その結果からエネルギーギャップ 1.73eV と不純物準位 0.4eV を求め、また光電流赤外消尽特性の最大値から、正孔トラップ準位の存在を見出している。

4) 熱刺激電流法によって求められたトラップ準位の中で、0.19 eV は過剰の Cd イオンにより、また 0.26, 0.4, 0.6 eV はイオン化状態の相異なる Se 原子の欠陥によって出来たドナー準位であると推定し、導電性は主としてこの Se の欠陥の生成に依存していることを結論している。

5) 光電流過渡応答での速い応答は、0.4eV の準位が再結合中心として働き、オーバーシュートは、浅い電子トラップ 0.19eV によって決定される。そして、照射光強度と温度の依存性について理論値と実測値が良い一致を示すことを明らかにしている。

6) 光照射時のフェルミー準位の移動を光温度パラメータによって決定し、スーパーリニアリティを解析した。これにより多くの実験結果を通して、各種不純物準位とその濃度を算出し、光導電機構を解明した。またこの高光感度素子を微小変位の計測に応用し、精密化学天秤の電気的計測が可能なことを見出した。

これを要するに、本論文は化合物半導体 CdSe の真空蒸着膜を作成し、その生成熱処理条件を確立し、光導電特性に関する詳細な研究を行なって、この物質に対する多くの新しい有益な知見を提供するものであって学問的にも工業的にも寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。